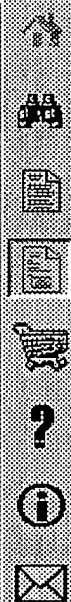




JP11156970

Biblio



MULTI-LAYER HOLLOW MOLDING

Patent Number: JP11156970
Publication date: 1999-06-15
Inventor(s): ISHIO ATSUSHI; SHIMASAKI NORIO; KOBAYASHI
Applicant(s): TORAY IND INC
Requested Patent: ☐ JP11156970
Application: JP19970324665 19971126
Priority Number(s):
IPC Classification: B32B1/08; B32B27/00; F16L9/12
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a multi-layer hollow molding made of thermoplastic resin which shows outstanding heat resistance, hot water resistance, chemical resistance, antigas hole permeability, tenacity, interlayer adhesive properties or the like, all of these being well-balanced, and further, conductivity.

SOLUTION: This multilayer hollow molding is made up of at least, two or more thermoplastic resin layers and at least, one or more adhesive layer, and at least, one layer among the other thermoplastic resin layers is formed of a composition which is composed mainly of a polyphenylene sulfide resin, and at least, one layer of the thermoplastic resin layers is formed of a thermoplastic resin composition which is composed mainly of a thermoplastic resin other than the polyphenylene sulfide resin. In addition, between (A) layer and (B) layer, an adhesive layer which has adhesive properties with the (A) layer and the (B) layer (provided, however, that the main constituent components of the adhesive layer are different from those of the (A) layer and the (B) layer), is present.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-156970

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月15日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

B 3 2 B 1/08

B 3 2 B 1/08

Z

27/00

27/00

A

F 1 6 L 9/12

F 1 6 L 9/12

審査請求 未請求 請求項の数22 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願平9-324665

(22) 出願日 平成9年(1997)11月26日

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 石王 敦

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東

レ株式会社名古屋事業場内

(72) 発明者 嶋▲さき▼ 周夫

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東

レ株式会社名古屋事業場内

(72) 発明者 小林 定之

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東

レ株式会社名古屋事業場内

(54) 【発明の名称】 多層中空成形体

(57) 【要約】

【課題】耐熱性、耐熱水性、耐薬品性、耐ガソール透過性、靱性、層間の接着性などが均衡して優れ、更には導電性を有する熱可塑性樹脂製多層中空成形体を提供する。

【解決手段】少なくとも2層以上の熱可塑性樹脂層および少なくとも1層以上の接着層から構成される多層中空成形体であって、熱可塑性樹脂層の内の少なくとも1層は(イ)ポリフェニレンスルフィド樹脂を主構成成分とする組成物からなる層であり、熱可塑性樹脂層の内の少なくとも1層は(ロ)ポリフェニレンスルフィド樹脂以外の熱可塑性樹脂を主構成成分とする熱可塑性樹脂組成物からなる層であり、かつ(イ)層と(ロ)層の間に、両層と接着性を有する(ハ)接着層(但し、(ハ)接着層の主構成成分は上記(イ)層、(ロ)層の主構成成分と異なる)を有することを特徴とする多層中空成形体。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも2層以上の熱可塑性樹脂層および少なくとも1層以上の接着層から構成される多層中空成形体であって、熱可塑性樹脂層の内の少なくとも1層は（イ）ポリフェニレンスルフィド樹脂を主構成成分とする組成物からなる層であり、熱可塑性樹脂層の内の少なくとも1層は（ロ）ポリフェニレンスルフィド樹脂以外の熱可塑性樹脂を主構成成分とする熱可塑性樹脂組成物からなる層であり、かつ（イ）層と（ロ）層の間に、両層と接着性を有する（ハ）接着層（但し、（ハ）接着層の主構成成分は上記（イ）層、（ロ）層の主構成成分と異なる）を有することを特徴とする多層中空成形体。

【請求項2】 （ロ）層を構成するポリフェニレンスルフィド樹脂以外の熱可塑性樹脂が、ポリアミド樹脂、熱可塑性ポリエステル樹脂、熱可塑性ポリウレタン樹脂、およびポリオレフィン樹脂から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項1記載の多層中空成形体。

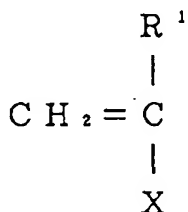
【請求項3】 （ロ）層を構成するポリフェニレンスルフィド樹脂以外の熱可塑性樹脂が、ポリアミド樹脂である請求項2記載の多層中空成形体。

【請求項4】 （イ）層を構成するポリフェニレンスルフィド樹脂組成物が、（A）ポリフェニレンスルフィド樹脂を100重量部に対し、（B）エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基及びその塩、カルボン酸エステルから選ばれる少なくとも1種の官能基を含有する共重合体の少なくとも1種を1～200重量部含有するポリフェニレンスルフィド樹脂組成物である請求項1～3記載の多層中空成形体。

【請求項5】 （イ）層を構成するポリフェニレンスルフィド樹脂組成物中の（B）官能基含有共重合体が、 α -オレフィンおよび α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステルを主構成成分とする（B）エポキシ基含有オレフィン系共重合体である請求項4記載の多層中空成形体。

【請求項6】 （イ）層を構成するポリフェニレンスルフィド樹脂組成物中の（B）官能基含有共重合体が、 α -オレフィン（1）と α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステル（2）と更に下記一般式で示される単量体（3）を必須成分とするオレフィン系共重合体である請求項4記載の多層中空成形体。

【化1】



（ここで、 R^1 は水素または低級アルキル基を示し、 X は $-COOR^2$ 基、 $-CN$ 基あるいは芳香族基から選ば

(2)

特開平11-156970

2

れた基、また R^2 は炭素数1～10のアルキル基を示す）

【請求項7】 （イ）層を構成するポリフェニレンスルフィド樹脂組成物が、（B）官能基含有共重合体として（B1）エポキシ基を含有するオレフィン系共重合体と（B2）酸無水物基を含有するオレフィン系共重合体との少なくとも2種の官能基含有オレフィン系共重合体を必須成分として含有するポリフェニレンスルフィド樹脂組成物であって、（B1）と（B2）の重量%が（B1）：（B2）＝1～99：99～1（合計100重量%）である請求項5～6いずれか記載の多層中空成形体。

【請求項8】 （イ）層を構成するポリフェニレンスルフィド樹脂組成物が、更に（C）エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基及びその塩、カルボン酸エステル基を含有しないエラストマーを含有するポリフェニレンスルフィド樹脂組成物であって、（A）ポリフェニレンスルフィド樹脂100重量部に対し（C）エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基及びその塩、カルボン酸エステル基を含有しないエラストマーの少なくとも1種を1～200重量部含有し、かつ（B）官能基を含有する共重合体と（C）エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基及びその塩、カルボン酸エステル基を含有しないエラストマーの合計が（A）ポリフェニレンスルフィド樹脂100重量部に対し、200重量部以下である請求項5～7いずれか記載の多層中空成形体。

【請求項9】 （イ）層を構成するポリフェニレンスルフィド樹脂組成物が、更に（D）エポキシ基、アミノ基、イソシアネート基、水酸基、メルカプト基、ウレイド基の中から選ばれた少なくとも1種の官能基を有するアルコキシシラン化合物の少なくとも1種を、（A）ポリフェニレンスルフィド樹脂100重量部に対して、0.05～5重量部添加して得られるものである請求項5～8いずれか記載の多層中空成形体。

【請求項10】 （イ）層を構成するポリフェニレンスルフィド樹脂組成物に用いる（A）ポリフェニレンスルフィド樹脂が、脱イオン化処理されたものであることを特徴とする請求項1～9いずれか記載の多層中空成形体。

【請求項11】 （ハ）接着層が、エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基またはその塩、イソシアネート基、アミノ基から選ばれる少なくとも1種の官能基を含有する化合物の少なくとも1種を含んでいることを特徴とする請求項1～10いずれか記載の多層中空成形体。

【請求項12】 （ハ）接着層が、エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基またはその塩、イソシアネート基、アミノ基から選ばれる少なくとも1種の官能基を有するオレフィン系共重合体であることを特徴とする請求項11記載の多層中空成形体。

【請求項13】 多層中空成形体を構成する各層の内の少なくとも1層が、導電性熱可塑性樹脂組成物からなるこ

50

とを特徴とする請求項1～12記載の導電性多層中空成形体。

【請求項14】導電層が(E)導電性フィラーまたは導電性ポリマーを配合してなる導電性熱可塑性樹脂組成物からなることを特徴とする請求項13記載の導電性多層中空成形体。

【請求項15】(E)導電性フィラーまたは導電性ポリマーが、非繊維状或いは長さ／直径比が200以下の繊維状のいずれかの形態の導電性フィラーであることを特徴とする請求項14記載の導電性多層中空成形体。

【請求項16】(E)導電性フィラーが、カーボンブラックであることを特徴とする請求項15記載の導電性多層中空成形体。

【請求項17】(イ)ポリフェニレンスルフィド樹脂を主構成成分とする組成物からなる層が導電層であることを特徴とする請求項13～16いずれか記載の導電性多層中空成形体。

【請求項18】導電層の抵抗値が $10^7 \Omega / m$ 以下である請求項13～17いずれか記載の導電性多層中空成形体。

【請求項19】多層中空成形体が、共押出成形法により製造された多層管状成形体である請求項1～18いずれか記載の導電性多層中空成形体。

【請求項20】導電性多層中空成形体が、その全厚みが0.2mm以上3mm以下であり、かつ導電性を有する層の厚みが全厚みの1%以上50%以下である請求項13～19いずれか記載の多層中空成形体。

【請求項21】自動車燃料チューブとして用いることを特徴とする請求項1～20いずれか記載の多層中空成形体。

【請求項22】自動車エンジン冷却液チューブまたはパイプとして用いることを特徴とする請求項1～21いずれか記載の多層中空成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐熱性、耐熱水性、耐薬品性、耐アルコールガソリン透過性、層間の接着性、低温靱性、表面平滑性などが均衡して優れ、さらに導電性を有する多層中空成形体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】熱可塑性樹脂の中空成形品は、例えば自動車のエンジンルーム内のダクト類を中心に、ポリアミド系樹脂を使用したブロー成形によって製造する技術や、チューブ類に飽和ポリエステル系樹脂、ポリアミド樹脂、ポリオレフィン樹脂、熱可塑性ポリウレタンを使用した押出成形によって製造する技術が普及している。

【0003】しかし、従来のポリアミド系樹脂、飽和ポリエステル系樹脂、ポリオレフィン樹脂および熱可塑性ポリウレタン樹脂などの熱可塑性樹脂からなる単層中空成形品では、耐熱性、耐熱水性、耐薬品性などが不十分

であることから、適用する範囲が限定されてしまうため、耐熱性、耐熱水性、耐薬品性などを一層高めた製品が要求されている。

【0004】特に自動車燃料チューブ用としては、ポリアミド樹脂、中でもポリアミド11やポリアミド12などの柔軟ポリアミド樹脂が広く用いられているが、ポリアミド樹脂を単独で使用した場合、環境汚染問題および燃費向上から要求されているアルコールガソリンの透過防止性に対しては十分ではないと言う懸念点が指摘されその改良が望まれている。

【0005】またブロー中空成形体やチューブ成形体内を燃料などの非導電性液体が流れる用途においては、成形体が帯電する場合があります、これを抑制することも同時に求められている。

【0006】一方、ポリフェニレンスルフィド樹脂（以下、PPS樹脂と略称する）は、耐熱性、耐熱水性、耐薬品性、難燃性および電気特性などが優れたエンジニアリングプラスチックであり、電気・電子部品、自動車部品などの用途に対し、その需要が高まりつつある。また、最近では、このPPS樹脂の特長を活かした管状成形体が、特公平2-200415号公報などに開示されている。

【0007】かかるPPS樹脂製の中空成形体を用いれば上記耐熱性、耐熱水性、耐薬品性、および透過性の懸念は解決されと考えられるが、靱性面、特に自動車用途等ではしばしば要求される低温での靱性が不十分な場合があります、用途によってはその適用性に限界がある。

【0008】そこで我々は、耐熱性、耐熱水性、耐薬品性、アルコールガソリン透過性に優れるPPS樹脂層と靱性に優れる他の熱可塑性樹脂および導電性樹脂組成物からなる層を積層することにより上記問題点を全て解決できると考え、検討を開始した。

【0009】PPS樹脂と他の熱可塑性樹脂の積層構造体はこれまで検討がなされており、例えば特開昭59-145131号公報にはPPS管状体の表面に他の熱可塑性樹脂を被覆する方法が開示されている。しかし特開昭59-145131号公報には単にPPS樹脂製管状体の表面他の樹脂を積層することにより、PPSの特性が活かされ、かつ強度、コスト的に優れた管状体が得られると記載されているに過ぎず、層間接着性、低温靱性、導電性については何ら配慮されていない。

【0010】また特開平7-299855号公報にはPPS層を含む多層チューブが開示され、PPS層表面をコロナ処理にて活性化し層間接着性を改良する方法が開示されている。しかし、コロナ処理の如き2次加工はコスト的に不利であり、好ましい方法とは言えない。また靱性面についても何ら配慮されていない。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上述した従来の多層中空成形品における問題点の改良を課題として検

討した結果、達成されたものである。即ち本発明は、耐熱性、耐熱水性、耐薬品性、アルコールガソリン透過性、靱性、表面平滑性、層間の接着性などが均衡して優れた多層中空成形体に関するものであり、更には導電性を有する多層中空成形体に関するものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は下記から構成されるものである。

【0013】1. 少なくとも2層以上の熱可塑性樹脂層および少なくとも1層以上の接着層から構成される多層中空成形体であって、熱可塑性樹脂層の内の少なくとも1層は(イ)ポリフェニレンスルフィド樹脂を主構成成分とする組成物からなる層であり、熱可塑性樹脂層の内の少なくとも1層は(ロ)ポリフェニレンスルフィド樹脂以外の熱可塑性樹脂を主構成成分とする熱可塑性樹脂組成物からなる層であり、かつ(イ)層と(ロ)層の間に、両層と接着性を有する(ハ)接着層(但し、(ハ)接着層の主構成成分は上記(イ)層、(ロ)層の主構成成分と異なる)を有することを特徴とする多層中空成形体。

【0014】2. (ロ)層を構成するポリフェニレンスルフィド樹脂以外の熱可塑性樹脂が、ポリアミド樹脂、熱可塑性ポリエステル樹脂、熱可塑性ポリウレタン樹脂、およびポリオレフィン樹脂から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする上記1記載の多層中空成形体。

【0015】3. (ロ)層を構成するポリフェニレンスルフィド樹脂以外の熱可塑性樹脂が、ポリアミド樹脂である上記2記載の多層中空成形体。

【0016】4. (イ)層を構成するポリフェニレンスルフィド樹脂組成物が、(A)ポリフェニレンスルフィド樹脂を100重量部に対し、(B)エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基及びその塩、カルボン酸エステルから選ばれる少なくとも1種の官能基を含有する共重合体の少なくとも1種を1~200重量部含有するポリフェニレンスルフィド樹脂組成物である上記1~3記載の多層中空成形体。

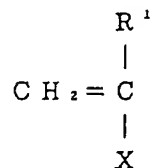
【0017】5. (イ)層を構成するポリフェニレンスルフィド樹脂組成物中の(B)官能基含有共重合体が、 α -オレフィンおよび α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステルを主構成成分とする(B)エポキシ基含有オレフィン系共重合体である上記4記載の多層中空成形体。

【0018】6. (イ)層を構成するポリフェニレンスルフィド樹脂組成物中の(B)官能基含有共重合体が、 α -オレフィン(1)と α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステル(2)と更に下記一般式で示される単量体

(3)を必須成分とするオレフィン系共重合体である上記4記載の多層中空成形体。

【0019】

【化2】



(ここで、 R^1 は水素または低級アルキル基を示し、Xは-COOR²基、-CN基あるいは芳香族基から選ばれた基、またR²は炭素数1~10のアルキル基を示す)

【0020】7. (イ)層を構成するポリフェニレンスルフィド樹脂組成物が、(B)官能基含有共重合体として(B1)エポキシ基を含有するオレフィン系共重合体と(B2)酸無水物基を含有するオレフィン系共重合体との少なくとも2種の官能基含有オレフィン系共重合体を必須成分として含有するポリフェニレンスルフィド樹脂組成物であって、(B1)と(B2)の重量%が(B1):(B2)=1~99:99~1(合計100重量%)である上記4~6いずれか記載の多層中空成形体。

【0021】8. (イ)層を構成するポリフェニレンスルフィド樹脂組成物が、更に(C)エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基及びその塩、カルボン酸エステル基を含有しないエラストマーを含有するポリフェニレンスルフィド樹脂組成物であって、(A)ポリフェニレンスルフィド樹脂100重量部に対し(C)エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基及びその塩、カルボン酸エステル基を含有しないエラストマーの少なくとも1種を1~200重量部含有し、かつ(B)官能基を含有する共重合体と(C)エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基及びその塩、カルボン酸エステル基を含有しないエラストマーの合計が(A)ポリフェニレンスルフィド樹脂100重量部に対し、200重量部以下である上記4~7いずれか記載の多層中空成形体。

【0022】9. (イ)層を構成するポリフェニレンスルフィド樹脂組成物が、更に(D)エポキシ基、アミノ基、イソシアネート基、水酸基、メルカプト基、ウレイド基の中から選ばれた少なくとも1種の官能基を有するアルコキシシラン化合物の少なくとも1種を、(A)ポリフェニレンスルフィド樹脂100重量部に対して、0.05~5重量部添加して得られるものである上記5~8いずれか記載の多層中空成形体。

【0023】10. (イ)層を構成するポリフェニレンスルフィド樹脂組成物に用いる(A)ポリフェニレンスルフィド樹脂が、脱イオン化処理されたものであることを特徴とする上記1~9いずれか記載の多層中空成形体。

【0024】11. (ハ)接着層が、エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基、イソシアネート基、アミノ基、水酸基から選ばれる少なくとも1種の官能基を含有する化合物の少なくとも1種を含んでいることを特徴と

する上記1～10いずれか記載の多層中空成形体。

【0025】12. (ハ) 接着層が、エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基、イソシアネート基、アミノ基、水酸基から選ばれる少なくとも1種の官能基を有するオレフィン系共重合体であることを特徴とする上記1記載の多層中空成形体。

【0026】13. 多層中空成形体を構成する各層の内の少なくとも1層が、導電性熱可塑性樹脂組成物からなることを特徴とする上記1～12記載の導電性多層中空成形体。

【0027】14. 導電層が(E) 導電性フィラーまたは導電性ポリマーを配合してなる導電性熱可塑性樹脂組成物からなることを特徴とする上記13記載の導電性多層中空成形体。

【0028】15. (E) 導電性フィラーまたは導電性ポリマーが、非繊維状或いは長さ/直径比が200以下の繊維状のいずれかの形態の導電性フィラーであることを特徴とする上記14記載の導電性多層中空成形体。

【0029】16. (E) 導電性フィラーが、カーボンブラックであることを特徴とする上記14～15記載の導電性多層中空成形体。

【0030】17. (イ) ポリフェニレンスルフィド樹脂を主構成成分とする組成物からなる層が導電層であることを特徴とする上記13～16いずれか記載の導電性多層中空成形体。

【0031】18. 導電層の抵抗値が $10^7 \Omega/\text{m}$ 以下である上記13～17いずれか記載の導電性多層中空成形体。

【0032】19. 多層中空成形体が、共押出成形法により製造された多層管状成形体である上記1～18いずれか記載の導電性多層中空成形体。

【0033】20. 導電性多層中空成形体が、その全厚みが0.2mm以上3mm以下であり、かつ導電性を有する層の厚みが全厚みの1%以上50%以下である上記13～19記載の多層中空成形体。

【0034】21. 自動車燃料チューブとして用いることを特徴とする上記1～20記載の多層中空成形体。

【0035】22. 自動車エンジン冷却液チューブまたはパイプとして用いることを特徴とする上記1～21記載の多層中空成形体。

【0036】

【発明の実施の形態】本発明の基本構成は、少なくとも2層以上の熱可塑性樹脂層および少なくとも1層以上の接着層から構成される多層中空成形体であって、熱可塑性樹脂層の内の少なくとも1層は(イ)ポリフェニレンスルフィド樹脂を主構成成分とする組成物からなる層であり、熱可塑性樹脂層の内の少なくとも1層は(ロ)ポリフェニレンスルフィド樹脂以外の熱可塑性樹脂を主構成成分とする熱可塑性樹脂組成物からなる層であり、かつ(イ)層と(ロ)層の間に、両層と接着性を有する

(ハ) 接着層を有することを特徴とする多層中空成形体である。

【0037】まず(ロ)層を構成するポリフェニレンスルフィド樹脂以外の熱可塑性樹脂を主構成成分とする熱可塑性樹脂組成物について説明する。

【0038】(ロ)層を構成するポリフェニレンスルフィド樹脂以外の熱可塑性樹脂としては特に制限は無いが、その具体例としては、飽和ポリエステル樹脂、ポリスルホン樹脂、四フッ化ポリエチレン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、ポリチオエーテルケトン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、熱可塑性ポリウレタン樹脂、ポリオレフィン樹脂、ABS樹脂、ポリアミドエラストマ、ポリエステルエラストマなどが挙げられ、これらは2種以上の混合物として使用しても良い。中でも、ポリアミド樹脂、熱可塑性ポリエステル樹脂、熱可塑性ポリウレタン樹脂、およびポリオレフィン樹脂がより好ましく用いられる。

【0039】ここで、ポリアミド樹脂とは、アミノ酸、ラクタムあるいはジアミンとジカルボン酸を主たる構成成分とするポリアミドである。その主要構成成分の代表例としては、6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、パラアミノメチル安息香酸などのアミノ酸、 ϵ -アミノカプロラクタム、 ω -ラウロラクタムなどのラクタム、テトラメチレンジアミン、ヘキサメレンジアミン、2-メチルペンタメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、5-メチルノナメチレンジアミン、メタキシレンジアミン、バラキシレンジアミン、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1-アミノ-3-アミノメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン、2, 2-ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、ビス(アミノプロピル)ピペラジン、アミノエチルピペラジン、2-メチルペンタメチレンジアミンなどの脂肪族、脂環族、芳香族のジアミン、およびアジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テレフタル酸、イソフタル酸、2-クロロテレフタル酸、2-メチルテレフタル酸、5-メチルイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸などの脂肪族、脂環族、芳香族のジカルボン酸が挙げられ、本発明においては、これらの原料から誘導されるポリアミドホモポリマーまたはコポリマーを各々単独または混合物の形で用いることができる。

【0040】本発明において、有用なポリアミド樹脂と

しては、ポリカプロアミド（ナイロン6）、ポリヘキサメチレンアジバミド（ナイロン66）、ポリテトラメチレンアジバミド（ナイロン46）、ポリヘキサメチレンセバカミド（ナイロン610）、ポリヘキサメチレンデカミド（ナイロン612）、ポリドデカンアミド（ナイロン12）、ポリウンデカンアミド（ナイロン11）、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド（ナイロン6T）、ポリキシリレンアジバミド（ナイロンXD6）およびこれらの混合物ないし共重合体などが挙げられる。

【0041】中でもアミド基1個当たりの炭素数が8～15の範囲である構造単位からなるポリアミド樹脂が好適であり、更にアミノカルボン酸またはその誘導体をもノマーとするポリアミド樹脂は、より優れた低温靱性を得る意味で特に好ましい。かかるポリアミドとしてはポリドデカンアミド（ナイロン12）、ポリウンデカンアミド（ナイロン11）などが例示でき、或いはメタクレゾール中（ポリマー濃度0.5重量%）、25℃で測定した相対粘度が1.0～7.0の範囲、特に1.5～5.0の範囲のポリアミド樹脂が例示できる。

【0042】これらポリアミド樹脂の重合度にはとくに制限がなく、98%濃硫酸溶液（ポリマー1g、濃硫酸100ml）、25℃で測定した相対粘度が、1.5～7.0の範囲、特に2.0～6.5、更には2.5～5.5の範囲のものが好ましい。

【0043】また、ここで使用する熱可塑性ポリエステル樹脂とは、テレフタル酸などのジカルボン酸と脂肪族ジオールとから得られるポリエステルをいう。テレフタル酸以外のジカルボン酸としては、アゼライン酸、セバシン酸、アジピン酸、ドデカンジカルボン酸、イソフタル酸、などの炭素数2～20の脂肪族ジカルボン酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、またはシクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸などが挙げられ、これらは単独であっても混合物であっても良い。脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、トリメチレングリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノールおよびヘキサメチレングリコールなどが挙げられる。

【0044】本発明で使用する好ましい熱可塑性ポリエステル例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサレンジメチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどが挙げられるが、中でも適度な機械的強度を有するポリブチレンテレフタレートまたはテレフタル酸を60モル%以上、好ましくは70モル%以上とドデカンジカルボン酸および/またはイソフタル酸を含有するジカルボン酸成分と1,4-ブタンジオール成分からなる共重合ポリエステルが特に好ましく使用される。

【0045】これら熱可塑性ポリエステル樹脂の重合度には特に制限無いが、例えば中でも好ましく使用されるポリブチレンテレフタレート（以下PBT樹脂と略称する）および共重合ポリエステルの場合、その重合度は、0.5%オルトクロロフェノール溶液を25℃で測定した相対粘度が0.5～2.5の範囲、特に0.8～2.0の範囲のものが好ましい。また、ポリエチレンテレフタレートの場合、0.5%オルトクロロフェノール溶液を25℃で測定した極限粘度が0.54～1.5の範囲、特に0.6～1.2の範囲のものが好ましい。

【0046】また、ここで使用する熱可塑性ポリウレタン樹脂とは、ポリイソシアネートとジオールからなる鎖状重合体であり、ポリイソシアネートの具体例としては、2,4-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、メタキシレンジイソシアネート、および4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートなどが挙げられる。ジオールにはポリエステル型とポリエーテル型があり、前者の具体例としては、フタル酸、アジピン酸、二量化リノイン酸、マレイン酸などの有機酸と、エチレン、プロピレン、ブチレン、ジエチレンなどのグリコールなどからなるものが、後者の具体例としては、ポリオキシプロピレングリコール、ポリ（オキシプロピレン）ポリ（オキシメチレン）グリコール、ポリ（オキシブチレン）グリコール、およびポリ（オキシテトラメチレン）グリコールなどが、それぞれ一般的に用いられる。

【0047】これらポリ熱可塑性ポリウレタンの重合度には特に制限はないが、通常220℃、せん断速度10/secにおける溶融粘度が1000～10000ポイズのものが用いられる。

【0048】また、ここで用いるポリオレフィン樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、およびポリメチルペンテンなどが挙げられる。

【0049】かかる（ロ）層を構成するポリフェニレンスルフィド樹脂以外の熱可塑性樹脂組成物は、各樹脂に適した可塑剤、酸化防止剤、核剤、着色剤などの添加剤を含んでいても良い。

【0050】また（ロ）層を構成するポリフェニレンスルフィド樹脂以外の熱可塑性樹脂あるいはポリフェニレンスルフィド樹脂以外の熱可塑性樹脂を主構成成分とする熱可塑性樹脂組成物が、ヤング率18000kg/cm²以下、更に好ましくは15000kg/cm²以下の熱可塑性樹脂あるいは熱可塑性樹脂組成物であることは、チューブ成形体の耐キック性の点で好ましい。

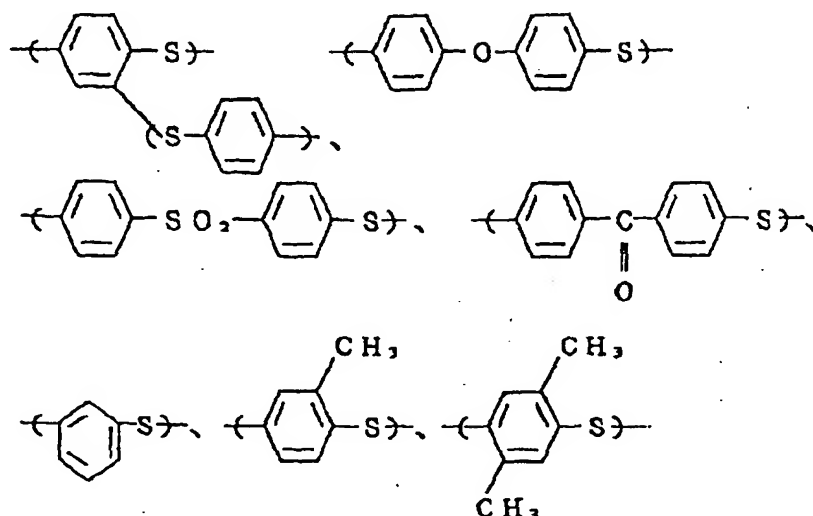
【0051】（ロ）層においてポリフェニレンスルフィド樹脂以外の熱可塑性樹脂を主構成成分とする熱可塑性樹脂組成物とは、（ロ）層を構成する熱可塑性樹脂組成物中の樹脂成分中で、上記ポリフェニレンスルフィド樹脂以外の熱可塑性樹脂のいずれかが、最大の重量割合を

占めている熱可塑性樹脂組成物を示す。なお、ポリフェニレンスルフィド樹脂以外の熱可塑性樹脂とポリフェニレンスルフィド樹脂が同量の場合は、ポリフェニレンスルフィド樹脂が最大重量割合を占めるものとみなす。また化学構造が同じであれば分子量等が異なっても同成分と見なすが、例えばオレフィン系共重合体であっても化学構造が異なるものは異種成分とみなす。

【0052】次に（イ）層を構成するポリフェニレンスルフィド樹脂組成物について説明する。

【0053】（イ）を構成する（A）PPS樹脂とは、下記構造式で示される繰り返し単位を

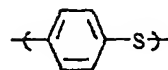
【化3】



【0055】本発明で用いられるPPS樹脂の熔融粘度は、熔融混練が可能であれば特に制限はないが、通常50～20,000ポイズ（320℃、切断速度1,000 sec⁻¹）のものが使用され、100～5000ポイズの範囲がより好ましい。

【0056】かかるPPS樹脂は通常公知の方法即ち特公昭45-3368号公報に記載される比較的分子量の小さな重合体を得る方法或は特公昭52-12240号公報や特開昭61-7332号公報に記載される比較的分子量の大きな重合体を得る方法などによって製造できる。本発明において上記の様に得られたPPS樹脂を空气中加熱による架橋／高分子量化、窒素などの不活性ガス雰囲気下あるいは減圧下での熱処理、有機溶媒、熱水、酸水溶液などによる洗浄、酸無水物、アミン、イソシアネート、官能基含有ジスルフィド化合物などの官能基含有化合物による活性化など種々の処理を施した上で使用することももちろん可能である。

【0057】PPS樹脂の加熱による架橋／高分子量化する場合の具体的方法としては、空気、酸素などの酸化性ガス雰囲気下あるいは前記酸化性ガスと窒素、アルゴ



70モル%以上、より好ましくは90モル%以上を含む重合体であり、上記繰り返し単位が70モル%未満では、耐熱性が損なわれるので好ましくない。またPPS樹脂はその繰り返し単位の30モル%未満を、下記の構造式を有する繰り返し単位等で構成することが可能である。

【0054】

【化4】

ンなどの不活性ガスとの混合ガス雰囲気下で、加熱容器中で所定の温度において希望する熔融粘度が得られるまで加熱を行う方法が例示できる。加熱処理温度は通常、170～280℃が選択され、好ましくは200～270℃であり、時間は通常0.5～100時間が選択され、好ましくは2～50時間であるが、この両者をコントロールすることにより目標とする粘度レベルを得ることができる。加熱処理の装置は通常の熱風乾燥機でもまた回転式あるいは攪拌翼付の加熱装置であってもよいが、効率よくしかもより均一に処理するためには回転式あるいは攪拌翼付の加熱装置を用いるのがより好ましい。

【0058】PPS樹脂を窒素などの不活性ガス雰囲気下あるいは減圧下で熱処理する場合の具体的方法としては、窒素などの不活性ガス雰囲気下あるいは減圧下で、加熱処理温度150～280℃、好ましくは200～270℃、加熱時間は0.5～100時間、好ましくは2～50時間加熱処理する方法が例示できる。加熱処理の装置は、通常の熱風乾燥機でもまた回転式あるいは攪拌翼付の加熱装置であってもよいが、効率よくしかもより均一に処理するためには回転式あるいは攪拌翼付の加熱



装置を用いるのがより好ましい。

【0059】本発明で用いられるPPS樹脂は脱イオン処理を施されたPPS樹脂であることが好ましい。かかる脱イオン処理の具体的方法としては酸水溶液洗浄処理、熱水洗浄処理および有機溶剤洗浄処理などが例示でき、これらの処理は2種以上の方法を組み合わせて用いても良い。

【0060】PPS樹脂を有機溶媒で洗浄する場合の具体的方法としては以下の方法が例示できる。すなわち、洗浄に用いる有機溶媒としては、PPS樹脂を分解する作用などを有しないものであれば特に制限はないが、例えばN-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどの含窒素極性溶媒、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホンなどのスルホキシド・スルホン系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、アセトフェノンなどのケトン系溶媒、ジメチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒、クロロホルム、塩化メチレン、トリクロロエチレン、2塩化エチレン、ジクロルエタン、テトラクロルエタン、クロルベンゼンなどのハロゲン系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、フェノール、クレゾール、ポリエチレングリコールなどのアルコール・フェノール系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒などがあげられる。これらの有機溶媒のなかでN-メチルピロリドン、アセトン、ジメチルホルムアミド、クロロホルムなどの使用が好ましい。また、これらの有機溶媒は、1種類または2種類以上の混合で使用される。有機溶媒による洗浄の方法としては、有機溶媒中にPPS樹脂を浸漬せしめるなどの方法があり、必要により適宜攪拌または加熱することも可能である。有機溶媒でPPS樹脂を洗浄する際の洗浄温度については特に制限はなく、常温～300℃程度の任意の温度が選択できる。洗浄温度が高くなるほど洗浄効率が上がる傾向があるが、通常は常温～150℃の洗浄温度で十分効果が得られる。また有機溶媒洗浄を施されたPPS樹脂は残留している有機溶媒を除去するため、水または温水で数回洗浄することが好ましい。

【0061】PPS樹脂を熱水で処理する場合の具体的方法としては以下の方法が例示できる。すなわち熱水洗浄によるPPS樹脂の好ましい化学的変性の効果を発現するため、使用する水は蒸留水あるいは脱イオン水であることが好ましい。熱水処理の操作は、通常、所定量の水に所定量のPPS樹脂を投入し、常圧で或いは圧力容器内で加熱、攪拌することにより行われる。PPS樹脂と水との割合は、水の多いほうが好ましいが、通常、水1リットルに対し、PPS樹脂200g以下の浴比が選



択される。

【0062】PPS樹脂を酸処理する場合の具体的方法としては以下の方法が例示できる。すなわち、酸または酸の水溶液にPPS樹脂を浸漬せしめるなどの方法があり、必要により適宜攪拌または加熱することも可能である。用いられる酸はPPSを分解する作用を有しないものであれば特に制限はなく、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸などの脂肪族飽和モノカルボン酸、クロロ酢酸、ジクロロ酢酸などのハロ置換脂肪族飽和カルボン酸、アクリル酸、クロトン酸などの脂肪族不飽和モノカルボン酸、安息香酸、サリチル酸などの芳香族カルボン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、フタル酸、フマル酸などのジカルボン酸、硫酸、リン酸、塩酸、炭酸、珪酸などの無機酸性化合物などがあげられる。中でも酢酸、塩酸がより好ましく用いられる。酸処理を施されたPPS樹脂は残留している酸または塩などを除去するため、水または温水で数回洗浄することが好ましい。また洗浄に用いる水は、酸処理によるPPS樹脂の好ましい化学的変性の効果を損なわない意味で蒸留水、脱イオン水であることが好ましい。

【0063】本発明の(イ)層を構成するポリフェニレンスルフィド樹脂を主構成成分として含有する熱可塑性樹脂組成物において、(B)エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基及びその塩、カルボン酸エステルから選ばれる少なくとも1種の官能基を含有する共重合体を配合することは、優れた層間接着性、靱性、チューブとしての柔軟性などを得る意味において望ましい。

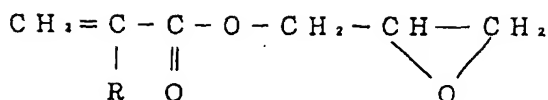
【0064】かかる官能基を含有する共重合体の好ましい例としては、エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基及びその塩、カルボン酸エステルから選ばれる少なくとも1種を含有するオレフィン系重合体が例示できる。

【0065】エポキシ基含有ポリオレフィン系重合体としては、側鎖にグリシジルエステル、グリシジリエーテル、グリシジリアミンなどを有するオレフィン系共重合体や、二重結合を有するオレフィン系共重合体の二重結合部分を、エポキシ酸化したものなどが挙げられ、中でもエポキシ基を有するモノマーが共重合されたオレフィン系共重合体が好適であり、特に α -オレフィンおよび α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステルを主構成成分とするオレフィン系共重合体が好適に用いられる。

【0066】かかる α -オレフィンの具体例としては、エチレン、プロピレン、ブテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン1、デセン-1、オクテン-1などが挙げられ、中でもエチレンが好ましく用いられる。またこれらは2種以上を同時に使用することもできる。

【0067】一方、 α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステルとは、一般式

【化5】



(ここでRは水素原子または低級アルキル基を示す)で示される化合物があり、具体的にはアクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、エタクリル酸グリシジルなどが挙げられ、中でもメタクリル酸グリシジルが好ましく用いられる。

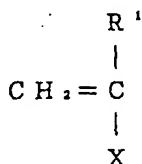
【0068】かかるα-オレフィンおよびα、β-不飽和酸のグリシジルエステルを主構成成分とするオレフィン系共重合体は、上記α-オレフィンとα、β-不飽和酸のグリシジルエステルとのランダム、交互、ブロック、グラフト共重合体いずれの共重合様式であっても良い。

【0069】α-オレフィンおよびα、β-不飽和酸のグリシジルエステルを主構成成分とするオレフィン系共重合体におけるα、β-不飽和酸のグリシジルエステルの共重合量は、目的とする効果への影響、重合性、ゲル化、耐熱性、流動性、強度への影響などの観点から0、5~40重量%、特に3~30重量%が好ましい。

【0070】本発明においてエポキシ基含有オレフィン系共重合体として、α-オレフィン(1)とα、β-不飽和酸のグリシジルエステル(2)に加え、更に下記一般式で示される単量体(3)を必須成分とするエポキシ基含有オレフィン系共重合体もまた好適に用いられる。

【0071】

【化6】



(ここで、R¹は水素または低級アルキル基を示し、Xは-COOR²基、-CN基あるいは芳香族基から選ばれた基、またR²は炭素数1~10のアルキル基を示す。)

【0072】かかるオレフィン系共重合体に用いられるα-オレフィン(1)とα、β-不飽和酸のグリシジルエステル(2)の詳細は(B)オレフィン系共重合体と同様である。

【0073】一方単量体(3)の具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸イソブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸イソブチルなどのα、β-不飽和カルボン酸アルキルエ

ステル、アクリロニトリル、スチレン、α-メチルスチレン、芳香環がアルキル基で置換されたスチレン、アクリロニトリル-スチレン共重合体、などが挙げられ、これらは2種以上を同時に使用することもできる。

【0074】かかるオレフィン系共重合体は、α-オレフィン(1)とα、β-不飽和酸のグリシジルエステル(2)と単量体(3)のランダムまたは/および交互または/およびブロックまたは/およびグラフト共重合体、いずれの共重合様式であっても良く、例えばα-オレフィン(1)とα、β-不飽和酸のグリシジルエステル(2)のランダム共重合体に対し単量体(3)がグラフト共重合したような、2種以上の共重合様式が組み合わされた共重合体であっても良い。

【0075】オレフィン系共重合体の共重合割合は、目的とする効果への影響、重合性、ゲル化、耐熱性、流動性、強度への影響などの観点から、α-オレフィン(1)/α、β-不飽和酸のグリシジルエステル(2)=60~99重量%/40~1重量%の範囲が好ましく選択される。また単量体(3)の共重合割合は、α-オレフィン(1)とα、β-不飽和酸のグリシジルエステル(2)の合計量95~40重量%に対し、単量体(3)5~60重量%の範囲が好ましく選択される。

【0076】また本発明で好適に用いられるカルボキシ基及びその塩、カルボン酸エステル基、酸無水物基を含有するポリオレフィン系重合体としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体、ポリブテン、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(SBS)、スチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体(SIS)、ポリブタジエン、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリイソブレン、ブテン-イソブレン共重合体、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体(SEBS)、スチレン-エチレン-プロピレン-スチレンブロック共重合体(SEPS)などのポリオレフィン系樹脂にマレイン酸無水物、琥珀酸無水物、フマル酸無水物、アクリル酸、メタクリル酸、酢酸ビニル及びそのNa、Zn、K、Ca、Mgなどの塩、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、メタクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチルなどが共重合されたオレフィン系共重合体などが挙げられ、より具体的にはエチレン-アクリル酸メチル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-アクリル酸n-プロピル共重合体、エチレン-アクリル酸イソプロピル共

重合体、エチレン-アクリル酸n-ブチル共重合体、エチレン-アクリル酸t-ブチル共重合体、エチレン-アクリル酸イソブチル共重合体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体、エチレン-メタクリル酸エチル共重合体、エチレン-メタクリル酸n-プロピル共重合体、エチレン-メタクリル酸イソプロピル共重合体、エチレン-メタクリル酸n-ブチル共重合体、エチレン-メタクリル酸t-ブチル共重合体、エチレン-メタクリル酸イソブチル共重合体などのオレフィン-（メタ）アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸メチル-アクリロニトリル共重合体、メタアクリル酸メチル-アクリロニトリル共重合体、アクリル酸プロピル-アクリロニトリル共重合体、メタアクリル酸プロピル-アクリロニトリル共重合体、アクリル酸ブチル-アクリロニトリル共重合体、メタアクリル酸ブチル-アクリロニトリル共重合体などの、（メタ）アクリル酸エステル-アクリロニトリル共重合体、エチレン-（メタ）アクリル酸共重合体およびそのNa、Zn、K、Ca、Mgなどの金属塩、エチレン-マレイン酸無水物共重合体、エチレン-ブテン-マレイン酸無水物共重合体、エチレン-ブテン-マレイン酸無水物共重合体、エチレン-マレイン酸無水物共重合体、プロピレン-マレイン酸無水物共重合体あるいは無水マレイン酸変性SBS、SIS、SEBS、SEPS、エチレン-アクリル酸エチル共重合体などが例示できる。

【0077】かかるオレフィン系共重合体の共重合様式には特に制限はなく、ランダム共重合体、グラフト共重合体、ブロック共重合体などいずれの共重合体様式であっても良い。

【0078】上記（B）エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基及びその塩、カルボン酸エステル基から選ばれる少なくとも1種の官能基を含有するオレフィン系共重合体の配合量は、透過性、柔軟性、耐衝撃性、チューブ成形性などの点から、（A）PPS樹脂100重量部に対し、1～200重量部の範囲が選択され、好ましくは1～100重量部、より好ましくは3～50重量部の範囲が選択される。

【0079】また上記（B）エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基及びその塩、カルボン酸エステル基から選ばれる少なくとも1種の官能基を含有するオレフィン系共重合体は、その2種以上を併用しても良い。特に、

（B1）エポキシ基を含有するオレフィン系共重合体と（B2）酸無水物基を含有するオレフィン系共重合体を併用することは、特に優れた靱性、層間接着性を得る意味で好ましい。（B1）エポキシ基を含有するオレフィン系共重合体と（B2）酸無水物基を含有するオレフィン系共重合体の具体例は上記の通りである。

【0080】かかる2種の官能基を含有するオレフィン系共重合体は併用する場合、（B1）と（B2）の重量%は（B1）：（B2）=1～99：99～1（合計

100重量%)の範囲が選択され、特に（B1）：（B2）=5～50：95～50（合計100重量%）の範囲がより好ましい。

【0081】更に（C）エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基及びその塩、カルボン酸エステル基を含有しないエラストマーを用いること、特に上記（B）エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基及びその塩、カルボン酸エステル基から選ばれる少なくとも1種の官能基を含有するオレフィン系共重合体と併用して用いることは、より優れた内面平滑性を有するを得る上で、またより優れた靱性、中空成形体成形性を得る上で有効である。

【0082】かかる、（C）エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基及びその塩、カルボン酸エステル基を含有しないエラストマーとしては例えば、ポリオレフィン系エラストマ、ジエン系エラストマ、シリコンゴム、フッ素ゴム、ウレタンゴム、各種熱可塑性エラストマーなどが挙げられる。ポリオレフィン系エラストマの具体例としては、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体、ポリブテン、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体などが挙げられる。ジエン系エラストマの具体例としては、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリブタジエン、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリイソブレン、ブテン-イソブレン共重合体、SBS、SIS、SEBS、SEPSなどが挙げられる。

【0083】中でもエチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体が特に好ましい。

【0084】かかる（C）エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基を含有しないエラストマーは2種以上を併用して用いても良い。

【0085】（C）エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基及びその塩、カルボン酸エステル基を含有しないエラストマーを用いる場合、その好適な配合量は、アルコールガソリン透過性、柔軟性、耐衝撃性、チューブ成形性の点から、（A）PPS樹脂100重量部に対し、5～200重量部の範囲が選択され、5～100重量部がより好適であり、10～80重量部が更に好適である。

【0086】また（B）官能基を含有するオレフィン系共重合体と併用して用いる場合には、特にアルコールガソリン透過性の観点から、（B）官能基を含有するオレフィン系共重合体と（C）エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基及びその塩、カルボン酸エステル基を含有しないエラストマーの合計が（A）PPS樹脂100重量部に対し、200重量部以下が好ましく、100重量部以下、更に70重量部以下がより好ましい。

【0087】また（D）エポキシ基、アミノ基、イソシアネート基、水酸基、メルカプト基、ウレイド基の中から選ばれた少なくとも1種の官能基を有するアルコキシ



シランの添加は、機械的強度、靱性、層間接着性及び中空体成形性の向上に有効である。かかる化合物の具体例としては、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどのエポキシ基含有アルコキシシラン化合物、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシランなどのメルカプト基含有アルコキシシラン化合物、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン、 γ -(2-ウレイドエチル)アミノプロピルトリメトキシシランなどのウレイド基含有アルコキシシラン化合物、 γ -イソシアナトプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアナトプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアナトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -イソシアナトプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -イソシアナトプロピルエチルジメトキシシラン、 γ -イソシアナトプロピルエチルジエトキシシラン、 γ -イソシアナトプロピルトリクロロシランなどのイソシアナト基含有アルコキシシラン化合物、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシランなどのアミノ基含有アルコキシシラン化合物、 γ -ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -ヒドロキシプロピルトリエトキシシランなどの水酸基含有アルコキシシラン化合物などが挙げられ、中でも γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどのエポキシ基含有アルコキシシラン化合物、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン、 γ -(2-ウレイドエチル)アミノプロピルトリメトキシシランなどのウレイド基含有アルコキシシラン化合物、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシランなどのアミノ基含有アルコキシシラン化合物、 γ -イソシアナトプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアナトプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアナトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -イソシアナトプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -イソシアナトプロピルエチルジメトキシシラン、 γ -イソシアナトプロピルエチルジエトキシシラン、 γ -イソシアナトプロピルトリクロロシランなどのイソシアナト基含有アルコキシシラン化合物、が特に好ましい。

【0088】かかる(D)アルコキシシラン化合物の添加量は(A)PPS樹脂100重量部に対して、0.05~5重量部の範囲が選択され、0.1~3重量部の範



囲がより好ましく選択される。

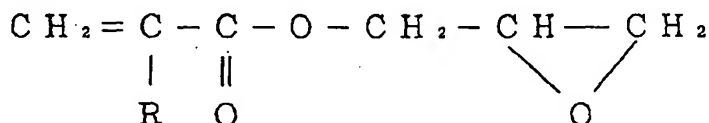
【0089】更に、(イ)層を構成するPPS樹脂を主構成成分とする熱可塑性樹脂組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で、飽和ポリエステル樹脂、ポリスルホン樹脂、四フッ化ポリエチレン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、ポリチオエーテルケトン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、熱可塑性ポリウレタン樹脂、ポリオレフィン樹脂、ABS樹脂、ポリアミドエラストマ、ポリエステルエラストマなどの他の樹脂を含有しても良い。

【0090】なお(イ)層においてポリフェニレンスルフィド樹脂を主構成成分とする熱可塑性樹脂組成物とは、(イ)層を構成する熱可塑性樹脂組成物中の樹脂成分中で上記ポリフェニレンスルフィド樹脂が、最大の重量割合を占めている熱可塑性樹脂組成物を示す。なお、ポリフェニレンスルフィド樹脂以外の熱可塑性樹脂とポリフェニレンスルフィド樹脂が同量の場合は、ポリフェニレンスルフィド樹脂が最大重量割合を占めるものとみなす。また化学構造が同じであれば分子量等が異なっても同成分と見なすが、例えばオレフィン系共重合体であっても化学構造が異なるものは異種成分とみなす。

【0091】次に(ハ)接着層について説明する。本発明における接着層とは、(イ)ポリフェニレンスルフィド樹脂を主構成成分とする組成物からなる層と、(ロ)ポリフェニレンスルフィド樹脂以外の熱可塑性樹脂を主構成成分とする熱可塑性樹脂組成物からなる層の間に配置され、両層と接着性を有する層である。但し、ここで(ハ)接着層の主構成成分は上記(イ)層、(ロ)層の主構成成分と異なっている。なお(ハ)層が熱可塑性樹脂組成物の場合、(ハ)層の主構成成分とは、(ハ)層を構成する熱可塑性樹脂組成物中で、最大の重量割合を占めている熱可塑性樹脂成分を示す。また化学構造が同じであれば分子量等が異なっても同成分と見なすが、例えばオレフィン系共重合体であっても化学構造が異なるものは異種成分とみなす。

【0092】かかる(ハ)接着層は、エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基またはその塩、イソシアネート基、アミノ基から選ばれる少なくとも1種の官能基を含有する化合物を含んでいることが両層との接着性を発現させる上で好ましく、特に、エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基またはその塩、イソシアネート基、アミノ基、水酸基から選ばれる少なくとも1種の官能基を有するオレフィン系共重合体、あるいはかかるオレフィン系共重合体を50体積%以上含む熱可塑性樹脂組成物であることが好ましい。なかでもエポキシ基を含有するオレフィン系共重合体、あるいはかかるオレフィン系共重合体を50体積%以上含む熱可塑性樹脂組成物であることが好ましい。

【0093】(ハ) 接着層として用いられるエポキシ基含有オレフィン系共重合体としては、側鎖にグリシジルエステル、グリシジリエーテル、グリシジリアミンなどを有するオレフィン系共重合体や、二重結合を有するオレフィン系共重合体の二重結合部分を、エポキシ酸化したものなどが挙げられ、中でもエポキシ基を有するモノマーが共重合されたオレフィン系共重合体が好適であり、特に α -オレフィンおよび α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステルを主構成成分とするオレフィン系共重合*



(ここでRは水素原子または低級アルキル基を示す)で示される化合物がであり、具体的にはアクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、エタクリル酸グリシジルなどが挙げられ、中でもメタクリル酸グリシジルが好ましく用いられる。

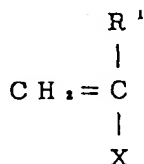
【0096】かかる α -オレフィンおよび α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステルを主構成成分とするオレフィン系共重合体は、上記 α -オレフィンと α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステルとのランダム、交互、ブロック、グラフト共重合体いずれの共重合様式であっても良い。

【0097】 α -オレフィンおよび α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステルを主構成成分とするオレフィン系共重合体における α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステルの共重合量は、目的とする効果への影響、重合性、ゲル化、耐熱性、流動性、強度への影響などの観点から0.5~40重量%、特に3~30重量%が好ましい。

【0098】また他のエポキシ基含有オレフィン系共重合体として、 α -オレフィン(1)と α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステル(2)に加え、更に下記一般式で示される単量体(3)を必須成分とするエポキシ基含有オレフィン系共重合体も例示できる。

【0099】

【化8】



(ここで、 R^1 は水素または低級アルキル基を示し、Xは $-\text{COOR}^2$ 基、 $-\text{CN}$ 基あるいは芳香族基から選ばれた基。また R^2 は炭素数1~10のアルキル基を示す)

【0100】かかるオレフィン系共重合体に用いられる α -オレフィン(1)と α 、 β -不飽和酸のグリシジル

*体が好適に用いられる。

【0094】かかる α -オレフィンの具体例としては、エチレン、プロピレン、ブテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン1、デセン-1、オクテン-1などが挙げられ、中でもエチレンが好ましく用いられる。またこれらは2種以上を同時に使用することもできる。

【0095】一方、 α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステルとは、下記一般式

【化7】

エステル(2)の詳細は(B)オレフィン系共重合体と同様である。

【0101】一方単量体(3)の具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 n -プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸 n -ブチル、アクリル酸 t -ブチル、アクリル酸イソブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 n -プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸 n -ブチル、メタクリル酸 t -ブチル、メタクリル酸イソブチルなどの α 、 β -不飽和カルボン酸アルキルエステル、アクリロニトリル、スチレン、 α -メチルスチレン、芳香環がアルキル基で置換されたスチレン、アクリロニトリル-スチレン共重合体、などが挙げられ、これらは2種以上を同時に使用することもできる。

【0102】かかるオレフィン系共重合体は、 α -オレフィン(1)と α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステル(2)と単量体(3)のランダムまたは/および交互または/およびブロックまたは/およびグラフト共重合体、いずれの共重合様式であっても良く、例えば α -オレフィン(1)と α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステル(2)のランダム共重合体に対し単量体(3)がグラフト共重合したような、2種以上の共重合様式が組み合わされた共重合体であっても良い。

【0103】オレフィン系共重合体の共重合割合は、目的とする効果への影響、重合性、ゲル化、耐熱性、流動性、強度への影響などの観点から、 α -オレフィン(1)/ α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステル(2)=60~99重量%/40~1重量%の範囲が好ましく選択される。また単量体(3)の共重合割合は、 α -オレフィン(1)と α 、 β -不飽和酸のグリシジルエステル(2)の合計量95~40重量%に対し、単量体(3)5~60重量%の範囲が好ましく選択される。

【0104】(ハ) 接着層として用いられるまたカルボキシル基及びその塩、酸無水物基、アミノ基、イソシアネート基を含有するオレフィン系共重合体としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、エチレン

ープロピレン共重合体、エチレンーブテン共重合体、ポリブテン、エチレンープロピレンージエン共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンーブタジエンー
スチレンブロック共重合体（SBS）、スチレンーイソ
ブレンースチレンブロック共重合体（SIS）、ポリブ
タジエン、ブタジエンーアクリロニトリル共重合体、ポリ
イソブレン、ブテンーイソブレン共重合体、スチレン
ーエチレンーブチレンースチレンブロック共重合体（S
EBS）、スチレンーエチレンープロピレンースチレン
ブロック共重合体（SEPS）などのポリオレフィン系
樹脂にマレイン酸無水物、琥珀酸無水物、フマル酸無水
物、アクリル酸、メタクリル酸、酢酸ビニル及びそのN
a、Zn、K、Ca、Mgなどの塩、アクリル酸メチ
ル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリ
ル酸エチル、アクリル酸プロピル、メタクリル酸プロピ
ル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチルなどが共重
合されたオレフィン系共重合体などが挙げられ、より具
体的にはエチレンーアクリル酸メチル共重合体、エチレ
ンーアクリル酸エチル共重合体、エチレンーアクリル酸
nープロピル共重合体、エチレンーアクリル酸イソプロ
ピル共重合体、エチレンーアクリル酸nーブチル共重合
体、エチレンーアクリル酸tーブチル共重合体、エチレ
ンーアクリル酸イソブチル共重合体、エチレンーメタク
リル酸メチル共重合体、エチレンーメタクリル酸エチル
共重合体、エチレンーメタクリル酸nープロピル共重合
体、エチレンーメタクリル酸イソプロピル共重合体、エ
チレンーメタクリル酸nーブチル共重合体、エチレンー
メタクリル酸tーブチル共重合体、エチレンーメタクリ
ル酸イソブチル共重合体などのオレフィンー（メタ）ア
クリル酸エステル共重合体、アクリル酸メチルーアクリ
ロニトリル共重合体、メタアクリル酸メチルーアクリロ
ニトリル共重合体、アクリル酸プロピルーアクリロニト
リル共重合体、メタアクリル酸プロピルーアクリロニト
リル共重合体、アクリル酸ブチルーアクリロニトリル共
重合体、メタアクリル酸ブチルーアクリロニトリル共重
合体などの、（メタ）アクリル酸エステルーアクリロニ
トリル共重合体、エチレンー（メタ）アクリル酸共重合
体およびそのNa、Zn、K、Ca、Mgなどの金属
塩、エチレンーマレイン酸無水物共重合体、エチレンー
ブテンーマレイン酸無水物共重合体、エチレンーブテン
ーマレイン酸無水物共重合体、エチレンーマレイン酸無
水物共重合体、プロピレンーマレイン酸無水物共重合体
あるいは無水マレイン酸変性SBS、SIS、SEBS、
SEPS、エチレンーアクリル酸エチル共重合体、
アミノ基含有ビニル系モノマー、イソシアネート基含有
ビニル系モノマーなどが共重合されたオレフィン系共重
合体などが例示できる。

【0105】かかるオレフィン系共重合体の共重合様式
には特に制限はなく、ランダム共重合体、グラフト共重
合体、交互共重合体、ブロック共重合体などいずれの共

重合体様式であっても良い。

【0106】本発明の好ましい態様の一つは、少なくと
も2層以上の熱可塑性樹脂層および少なくとも1層以上
の接着層から構成される多層中空成形体であって、熱可
塑性樹脂層の内の少なくとも1層は（イ）ポリフェニレ
ンスルフィド樹脂を主構成成分とする組成物からなる層
であり、熱可塑性樹脂層の内の少なくとも1層は（ロ）
ポリフェニレンスルフィド樹脂以外の熱可塑性樹脂を主
構成成分とする熱可塑性樹脂組成物からなる層であり、
かつ（イ）層と（ロ）層の間に、両層と接着性を有する
（ハ）接着層を有することを特徴とする多層中空成形体
であって、かかる多層中空成形体を構成する各層の内の
少なくとも1層が、導電性熱可塑性樹脂組成物からなる
ことを特徴とする導電性多層中空成形体である。

【0107】本発明において（イ）ポリフェニレンスル
フィド樹脂を主構成成分とする組成物からなる層が導電
層であっても良く、また（ロ）ポリフェニレンスルフィ
ド樹脂以外の熱可塑性樹脂を主構成成分とする熱可塑性
樹脂組成物からなる層が導電層であっても良く、またそ
の両者が導電層であっても良い。また、2層以上の

（イ）ポリフェニレンスルフィド樹脂を主構成成分と
する組成物からなる層を含む多層中空成形体であって、そ
の内の1層或いは2層以上が導電層であっても良い。更
には2層以上の（ロ）ポリフェニレンスルフィド樹脂以
外の熱可塑性樹脂を主構成成分とする熱可塑性樹脂組成
物からなる層を含む多層中空成形体であって、その内の
1層或いは2層以上が導電層であっても良い。

【0108】かかる導電層を構成する導電性熱可塑性樹
脂組成物は（E）導電性フィラーまたは導電性ポリマー
を配合してなる導電性熱可塑性樹脂組成物であることが
好ましい。

【0109】導電性熱可塑性樹脂組成物に用いられる熱
可塑性樹脂は、PPS樹脂をはじめとして、飽和ポリエ
ステル樹脂、ポリスルホン樹脂、四フッ化ポリエチレン
樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリアミドイミド樹
脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリカーボネ
ート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルケ
トン樹脂、ポリチオエーテルケトン樹脂、ポリエーテル
エーテルケトン樹脂、熱可塑性ポリウレタン樹脂、ポリ
オレフィン樹脂、ABS樹脂、ポリアミドエラストマ、ポ
リエステルエラストマなどが挙げられ、これらは2種以
上の混合物として使用しても良い。中でも、PPS樹
脂、ポリアミド樹脂、熱可塑性ポリエステル樹脂、熱可
塑性ポリウレタン樹脂、およびポリオレフィン樹脂がよ
り好ましく用いられ、かかる熱可塑性樹脂の詳細は
（イ）層および（ロ）層と同様であり、説明は省略す
る。

【0110】次に導電層を構成する導電性熱可塑性樹脂
組成物に好適に用いられる（E）導電性フィラーまたは
導電性ポリマーについて説明する。

【0111】導電性フィラーは、通常樹脂の導電化に用いられる導電性フィラーであれば特に制限は無く、その具体例としては、金属粉、金属フレーク、金属リボン、金属繊維、金属酸化物、導電性物質で被覆された無機フィラー、カーボン粉末、黒鉛、炭素繊維、カーボンフレーク、鱗片状カーボンなどが挙げられる。

【0112】金属粉、金属フレーク、金属リボンの金属種の具体例としては銀、ニッケル、銅、亜鉛、アルミニウム、ステンレス、鉄、黄銅、クロム、錫などが例示できる。

【0113】金属繊維の金属種の具体例としては鉄、銅、ステンレス、アルミニウム、黄銅などが例示できる。

【0114】かかる金属粉、金属フレーク、金属リボン、金属繊維はチタネート系、アルミ系、シラン系などの表面処理剤で表面処理を施されていても良い。

【0115】金属酸化物の具体例としては、 SnO_2 （アンチモンドープ）、 In_2O_3 （アンチモンドープ）、 ZnO （アルミニウムドープ）などが例示でき、これらはチタネート系、アルミ系、シラン系などの表面

処理剤で表面処理を施されていても良い。

【0116】導電性物質で被覆された無機フィラーにおける導電性物質の具体例としては、アルミニウム、ニッケル、銀、カーボン、 SnO_2 （アンチモンドープ）、 In_2O_3 （アンチモンドープ）などが例示できる。また被覆される無機フィラーとしては、マイカ、ガラスビーズ、ガラス繊維、炭素繊維、チタン酸カリウスイスカー、硫酸バリウム、酸化亜鉛、酸化チタン、ホウ酸アルミウスイスカー、酸化亜鉛系ウスイスカー、酸化チタン酸系ウスイスカー、炭化珪素ウスイスカーなどが例示できる。被覆方法としては真空蒸着法、スパッタリング法、無電解メッキ法、焼き付け法などが挙げられる。またこれらはチタネート系、アルミ系、シラン系などの表面処理剤で表面処理を施されていても良い。

【0117】カーボン粉末はその原料、製造法からアセチレンブラック、ガスブラック、オイルブラック、ナフタリンブラック、サーマルブラック、ファーンズブラック、ランプブラック、チャンネルブラック、ロールブラック、ディスクブラックなどに分類される。本発明で用いることのできるカーボン粉末は、その原料、製造法は特に限定されないが、アセチレンブラック、ファーンズブラックが特に好適に用いられる。またカーボン粉末は、その粒子径、表面積、DBP吸油量、灰分などの特性の異なる種々のカーボン粉末が製造されている。本発明で用いることのできるカーボン粉末は、これら特性に特に制限は無いが、強度、電気伝導度のバランスの点から、平均粒径が500nm以下、特に5~100nm、更には10~70nmが好ましい。また表面積（BET法）は10m²/g以上、更には30m²/g以上が好ましく、500m²/g以上、更に800m²/g以上がよ

り好ましい。またDBP給油量は50ml/100g以上、特に100ml/100g以上が好ましい。また灰分は0.5%以下、特に0.3%以下が好ましい。

【0118】かかるカーボン粉末はチタネート系、アルミ系、シラン系などの表面処理剤で表面処理を施されていても良い。また熔融混練作業性を向上させるために造粒されたものを用いることも可能である。

【0119】中空体の最内層または最外層は、しばしば表面の平滑性が求められる。かかる観点から、本発明で用いられる導電性フィラーは、高いアスペクト比を有する繊維状フィラーよりも、粉状、粒状、板状、鱗片状、或いは樹脂組成物中の長さ/直径比が200以下の繊維状のいずれかの形態であることが好ましい。

【0120】本発明で用いられる導電性ポリマーの具体例としては、ポリアニリン、ポリピロール、ポリアセチレン、ポリ（パラフェニレン）、ポリチオフェン、ポリフェニレンビニレンなどが例示できる。

【0121】上記導電性フィラー及び/又は導電性ポリマーは、2種以上を併用して用いても良い。かかる導電性フィラー、導電性ポリマーの中で、特にカーボンブラックが強度、コスト的に特に好適に用いられる。

【0122】本発明で用いられる導電性フィラー及び/又は導電性ポリマーの含有量は、用いる導電性フィラー及び/又は導電性ポリマーの種類により異なるため、一概に規定はできないが、導電性と流動性、機械的強度などとのバランスの点から、導電性熱可塑性樹脂組成物を構成する主たる熱可塑性樹脂組成物100重量部に対し、導電性フィラー及び/又は導電性ポリマーを1~100重量部、より好ましくは1~50重量部の範囲で配合することが好ましい。

【0123】またかかる導電樹脂組成物は、十分な帯電防止性能を得る意味で、多層中空成形体中の導電層の抵抗値が10⁷Ω/m以下であることが好ましく、10⁶Ω/m以下であることより好ましい。

【0124】さらに本発明で用いる各層を形成する熱可塑性樹脂組成物には、目的、用途に応じ、本発明の範囲を損なわない範囲で、繊維状および/または非繊維状充填材を配合しても良い。かかる繊維状および/または非繊維状充填材の具体例としては、ガラス繊維、ガラスミルドファイバー、炭素繊維、チタン酸カリウスイスカ、酸化亜鉛ウスイスカ、硼酸アルミウスイスカ、アラミド繊維、アルミナ繊維、炭化珪素繊維、セラミック繊維、アスベスト繊維、石コウ繊維、金属繊維などの繊維状充填剤、ワラストナイト、ゼオライト、セリサイト、カオリン、マイカ、クレー、パイロフィライト、ベントナイト、アスベスト、タルク、アルミナシリケートなどの珪酸塩、アルミナ、酸化珪素、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化鉄などの金属化合物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイトなどの炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどの硫酸塩、水酸化マ

ゲネシウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウムなどの水酸化物、ガラスビーズ、セラミックビーズ、窒化ホウ素、炭化珪素およびシリカなどの非繊維状充填剤が挙げられ、これらは中空であってもよく、さらにはこれら充填剤を2種類以上併用することも可能である。また、これら繊維状および／または非繊維状充填材をイソシアネート系化合物、有機シラン系化合物、有機チタネート系化合物、有機ボラン系化合物、エポキシ化合物などのカップリング剤で予備処理して使用することは、より優れた機械的強度を得る意味において好ましい。

【0125】かかる繊維状および／または非繊維状充填材を用いる場合、その配合量は通常全組成物に対し、5～80wt%の範囲である。

【0126】さらに、本発明で用いる各層を形成する熱可塑性樹脂組成物には、ポリアルキレンオキサイドオリゴマ系化合物、チオエーテル系化合物、エステル系化合物、有機リン化合物などの可塑剤、タルク、カオリン、有機リン化合物、ポリエーテルエーテルケトンなどの結晶核剤、次亜リン酸塩などの着色防止剤、酸化防止剤、熱安定剤、滑剤、紫外線防止剤、着色剤、難燃剤、発泡剤などの通常の添加剤を添加することができる。

【0127】本発明の各樹脂組成物の調製方法は特に制限はないが、原料の混合物を単軸あるいは2軸の押出機、バンバリーミキサー、ニーダーおよびミキシングロールなど通常公知の熔融混合機に供給して融点より10～50℃高い温度で混練する方法などを代表例として挙げることができる。原料の混合順序にも特に制限はなく、全ての原材料を配合後上記の方法により熔融混練する方法、一部の原材料を配合後上記の方法により熔融混練し更に残りの原材料を配合し熔融混練する方法、あるいは一部の原材料を配合後単軸あるいは2軸の押出機により熔融混練中にサイドフィーダーを用いて残りの原材料を混合する方法など、いずれの方法を用いてもよい。また、少量添加剤成分を用いる場合には、他の成分を上記の方法などで混練しペレット化した後、成形加工前に添加して成形に供することももちろん可能である。

【0128】本発明の多層中空成形体の層構成としては、(a) 外層(口)層／接着層／内層(イ)層、(b) 外層(口)層／中間(ロ)層／接着層／内層(イ)層、(c) 外層(口)層／接着層／内層導電性(イ)層、(d) 外層(口)層／中間(ロ)層／接着層／内層導電性(イ)層、(e) 外層(口)層／接着層／中間層(イ)層／接着層／内層導電(ロ)層、(f) 外層(口)層／中間導電(ロ)層／接着層／内層(イ)層、などが例示できるが、これらに限定されるものではない。なお上記構成(b)、(d)での外層(口)層、中間(ロ)層は組成の異なる、ポリフェニレンスルフィド樹脂以外の熱可塑性樹脂を主構成成分とする熱可塑性樹脂組成物からなる層を意味している。

【0129】次に、本発明の多層中空成形品の製造方法

の1例を多層管状成形体を例にして説明するが、もちろん下記に限定されるものではない。即ち、層の数もしくは材料の数の押出機より押し出された熔融樹脂を、一つが多層チューブ用ダイスに導入し、ダイス内もしくはダイスを出た直後に接着せしめることにより、多層チューブを製造することができる。また、一旦単層チューブを製造し、その内側あるいは外側に他の層を積層し、多層チューブを製造する方法によっても良い。

【0130】また本発明の導電性多層中空成形体は、十分な耐熱水性、耐薬品性および特にチューブの場合の柔軟性を得る観点から、その全厚みは0.2mm以上3mm以下の範囲が好ましく選択されるが、その場合十分な導電性を有し、且つ柔軟性等を損なわないためには、導電性を有する層の厚みが全厚みの1%以上50%以下、特に3%以上20%以下であることが好ましい。

【0131】このようにして得られた本発明の多層中空成形品は、耐熱性、耐熱水性、耐薬品性、靱性および成形品外観に優れると共に、特にPPS樹脂組成物層と熱可塑性樹脂層との密着強さが強固で優れかつ帯電防止性にも優れており、ボトル、タンクおよびダクトなどのブロー成形品、パイプ、チューブなどの押出成形品として、自動車部品、電気・電子部品、および薬品用途に有効であるが、特に本発明の多層管状成形体は、上記特性を十分に発揮される燃料チューブ用途、特に自動車などの内燃機関用途あるいは自動車エンジン冷却液チューブまたはパイプに好ましく適用される。

【0132】

【実施例】以下に実施例を示し、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例の記載に限定されるものではない。

【0133】また、以下の実施例における多層中空成形体中の導電層の電気抵抗値、層間接着強度およびアルコールガソリン透過性、チューブ低温靱性の評価は、次の方法により行った。

【0134】〔多層中空成形体中の導電層の電気抵抗値〕導電層に導電性ペーストを塗布し、それを電極として、タケダ理研工業(株)製TR6877 Computing Digital Multimeterを用いて抵抗値を測定し、1mm当たりの抵抗値を計算した。

【0135】〔接着強度〕チューブを幅10mmの短冊状に切削し、接着層を挟む内外層(接着層は(ロ)PPS樹脂以外の熱可塑性樹脂を主構成成分とする熱可塑性樹脂組成物からなる口層側に付着)をお互いに180度方向に引張ることにより、単位長さ当たりの密着強度を測定した。

【0136】〔アルコールガソリン透過性〕チューブを30cmにカットしたチューブの一端を密栓し、内部に市販レギュラーガソリンとメチルアルコールを85対15(重量比)に混合したアルコールガソリン混合物を入れ、残りの端部も密栓した。その後、全体の重量を測定

し、試験チューブを40℃の防爆型オープンにいれ、重量変化によりアルコールガソリン透過性を評価した。

【0137】〔チューブ低温靱性評価〕長さ30cmのチューブを10本用意し、これを-40℃の冷却装置中で4時間放置した。チューブを冷却装置から取り出し、0.454kgの錘を304.8mmの高さからチューブ上へ落下し、チューブの破損の有無を観察した。

【0138】〔参考例1（PPS樹脂の重合）〕攪拌機付きオートクレープに硫化ナトリウム9水塩6.005kg（25モル）、酢酸ナトリウム0.656kg（8モル）およびN-メチル-2-ピロリドン（以下NMPと略す）5kgを仕込み、窒素を通じながら徐々に205℃まで昇温し、水3.6リットルを留出した。次に反応容器を180℃に冷却後、1,4-ジクロロベンゼン3.756kg（25.55モル）ならびにNMP3.7kgを加えて、窒素下に密閉し、270℃まで昇温後、270℃で2.5時間反応した。冷却後、反応生成物を温水で5回洗浄し、これを80℃で24時間減圧乾燥してPPS樹脂（P-1）を2.45kg得た。

【0139】上記と同様にして重合を行い、反応生成物を温水で5回洗浄し、次に100℃に加熱されNMP10kg中に投入して、約1時間攪拌し続けたのち、濾過し、さらに熱湯で数回洗浄した。これを90℃に加熱されたpH4の酢酸水溶液25リットル中に投入し、約1時間攪拌し続けたのち、濾過し、濾液のpHが7になるまで約90℃のイオン交換水で洗浄後、80℃で24時間減圧乾燥してPPS樹脂（P-2）を得た。このPPSの数平均分子量は10500、全灰分量は0.07重量%であった。

【0140】〔実施例及び比較例で用いた材料〕（ロ）を構成するポリフェニレンスルフィド樹脂以外の熱可塑性樹脂

ロー1：ナイロン11（東レ（株）“リルサン” BESN BK P20TL）

ロー2：ナイロン12（東レ（株）“リルサン” AESN BK P20TL）

ロー3：ポリブチレンテレフタレート（東レ（株）PB T 1404X04）

ロー4：ポリウレタン樹脂（“エラストラン” E598 PNAT）

ロー5：ポリオレフィン樹脂（三井石油化学（株）“ハイゼックス” 3000B）

ロー6：ナイロン6（東レ（株）“アミラン” CM1056）

【0141】（ハ）接着層

ハー1：エチレン／グリシジルメタクリレート＝94／6（重量%）共重合体

ハー2：エチレン／メチルアクリレート／グリシジルメタクリレート＝64／30／6wt%共重合体

ハー3：エチレン／エチルアクリレート／無水マレイン

酸＝85／12／3wt%共重合体

ハー4：無水マレイン酸（3wt%）グラフト低密度ポリエチレン

【0142】（B）官能基を含有するオレフィン系共重合体

B-1：α-オレフィンおよびα、β-不飽和酸のグリシジルエステルを主構成成分とするオレフィン系共重合体

エチレン／グリシジルメタクリレート＝88／12（重量%）共重合体

B-2：エチレン／グリシジルメタクリレート（E/GMA）＝85／15（重量%）を主骨格とし、アクリロニトリル／スチレン（AS）＝30／70（重量%）をグラフト共重合した重合体であって、（E/GMA）／（AS）＝70／30（重量%）共重合体

B-3：無水マレイン酸（0.5wt%）グラフト変性エチレンプロピレンラバー

【0143】（C）エポキシ基、酸無水物基、カルボキシル基及びその塩、カルボン酸エステル基を含有しないエラストマー

C-1：エチレン／プロピレン共重合体

【0144】（D）アルコキシシラン化合物

D-1：β-（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン

【0145】（E）導電性フィラー及び／又は導電性ポリマー

E-1：カーボンブラック（ケッチェン・ブラック・インターナショナル（株）EC600JD、DBP吸油量495ml／100g、BET法表面積1270m²／g、灰分0.2%

E-2：カーボンブラック（三菱化成工業（株）三菱導電性カーボンブラック#3050、DBP吸油量180ml／100g、BET法表面積75m²／g、灰分0.2%

【0146】〔参考例2（イ層用組成物の調製）〕表1に示す各配合材料を表1に示す割合でドライブレンドし、タンブラーにて2分間予備混合した後、シリンダー温度300～320℃に設定した2軸押出機で熔融混練し、ストランドカッターによりペレット化し、130℃で1晩乾燥した。

【0147】〔参考例3（ロー7材の調製）〕ナイロン11（東レ（株）“リルサン” BESN O T L S G）93重量部に上記導電性フィラー（E-1）を7重量部配合し、タンブラーにて2分間予備混合した後、シリンダー温度210～220℃に設定した2軸押出機で熔融混練し、ストランドカッターによりペレット化し、80℃で1晩真空乾燥した。

【0148】実施例1～13、比較例1～3

上記材料または樹脂組成物を用い、熱可塑性樹脂組成物層2～3層および接着層1層からなるチューブを成形し

た。

【0149】成形装置としては、3～4台の押出機を有し、この3台の押出機から吐出された樹脂をアダプターによって集めてチューブ状に成形するダイス、チューブを冷却し寸法制御するサイジングダイ、および引取機からなるものを使用した。

【0150】得られた3層チューブは、外径：8mm、内径：6mmで、外層厚み：0.75mm、接着層厚み*

*0.10mm、内層厚み：0.15mmであった。また4層チューブは、外径：8mm、内径：6mmで、外層厚み：0.2mm、中間層厚み0.55mm、接着層厚み0.10mm、内層厚み：0.15mmであった。この多層チューブの評価結果を表2～3に示す。

【0151】

【表1】

		イ-1	イ-2	イ-3	イ-4	イ-5	イ-6	イ-7	イ-8
PPS	重量部	P-2 100	P-2 100	P-2 100	P-2 100	P-2 100	P-2 100	P-1 100	P-2 100
(B) 官能基含有共重合体	重量部	--	B-1 42.9	B-2 30	B-1 42.9	B-1 8.3	B-1 42.9	B-1 8.3	B-1 8.3
(B) 官能基含有共重合体	重量部	--	--	--	--	B-3 17.3	--	B-3 17.3	B-3 17.3
(C) 官能基含有しないエラストマー	重量部	--	--	--	--	C-1 17.3	--	C-1 17.3	C-1 17.3
(D) アルコキシシラン化合物	重量部	--	--	--	--	--	D-1 0.5	--	--
(E) 導電材	重量部	E-1 7.5	--	--	E-1 7.5	E-1 7.5	E-1 7.5	E-1 7.5	E-2 47.6

上段：種類、下段：配合量

【0152】

30 【表2】

	単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
最外层		ロ-1	ロ-1	ロ-1	ロ-1	ロ-1	ロ-1	ロ-1	ロ-1
中間層		なし	なし	なし	なし	なし	なし	ロ-6	ロ-7
接着層		ハ-2	ハ-2	ハ-2	ハ-2	ハ-2	ハ-2	ハ-3	ハ-4
最内層		イ-1	イ-4	イ-5	イ-6	イ-7	イ-8	イ-4	イ-4
層間接着強度 ¹⁾	kg/10mm	1.8	1.8	3.0	2.8	1.8	2.5	1.2	1.3
アルコール透過性	g・mm/ m ² ・day	0.5	0.8	0.7	0.7	0.7	1.2	0.8	0.8
電気抵抗	Ω/m	7×10 ⁴	2×10 ⁴	2×10 ⁴	1×10 ⁴	8×10 ⁴	7×10 ⁴	2×10 ⁴	2×10 ⁴
チューブ低温脆性 ²⁾	本	10	3	0	0	5	5	5	3

1) 接着層と最内層間で測定。

2) サンプル10本中、破壊が認められた本数。

【0153】

* * 【表3】

	単位	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	比較例1	比較例2	比較例3
最外层		ロ-2	ロ-1	ロ-3	ロ-4	ロ-5	ロ-1	ロ-1	ロ-1
接着層		ハ-1	ハ-2	ハ-2	ハ-2	ハ-2	なし	なし	なし
最内層		イ-3	イ-2	イ-2	イ-2	イ-2	イ-2	イ-4	なし
層間接着強度 ¹⁾	kg/10mm	2.2	2.1	2.2	1.9	1.2	0.5 以下	0.5 以下	—
アルコール透過性	g・mm/ m ² ・day	0.6	0.6	0.7	0.7	1.0	1.5	1.8	150

1) 接着層と最内層間で測定。

【0154】比較例1と実施例の比較から判るように、本発明の構成により耐アルコールガソリン透過性及び層間接着性に優れたチューブ成形体が得られる。比較例3ではPPS組成物層を有していない。この場合耐アルコールガソリン透過性に劣るチューブとなる。

50

【0155】実施例2と実施例3、4の比較から、(B 1) エポキシ基を含有するオレフィン系共重合体と(B 2) 酸無水物基を含有するオレフィン系共重合体の併用あるいはエポキシシラン化合物の添加が、チューブ低温靱性の向上、層間接着性の向上に有効であることがわ



35

かる。

【0156】また実施例3と実施例5の比較から脱イオン化処理されたPPSの適用が、チューブ低温靱性の向上、層間接着性の向上に有効であることがわかる。

【0157】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の多層中空



(19)

特開平11-156970

36

成形体は、耐熱性、耐熱水性、耐薬品性、耐ガソール過性、靱性、層間の接着性、更には導電性などが均衡して優れ、特に自動車などの内燃機関用燃料チューブあるいは自動車エンジン冷却液チューブまたはパイプに好ましく適用される。